

11. 59-172559, Sep. 29, 1984, PRODUCTION OF WATER PAINT; RIYOUZOU TANAKA,
et al., C09D 5/02; C09D 7/02

59-172559

L6: 11 of 24

08 OCT 1998 12:07:21

U.S. Patent & Trademark Office

P0023

59-172559

L6: 11 of 24

ABSTRACT:

BEST AVAILABLE COPY

PURPOSE: To obtain inexpensively a water paint in a simple manufacturing process, by dissolving a thickener, additives, etc. in water and mixing a synthetic resin emulsion, a slurry of pigment-grade titanium dioxide, additives, etc.

CONSTITUTION: A thickener such as hydroxyethylcellulose and necessary additives such as stabilizer are dissolved in water. Separately, a dispersant (e.g., one composed of a combination of a condensed phosphate salt with a polyacrylate salt) is added to a wet cake or a slurry having a water content of 40wt% or below and contg. titanium dioxide obtd. in the wet finishing stage of a pigment-grade titanium dioxide manufacturing process to form a fluidized slurry. Titanium dioxide is then dispersed by wet crushing to prepare a slurry of pigment-grade titanium dioxide. This

08 OCT 1998 12:07:28

U.S. Patent & Trademark Office

P0024

59-172559

L6: 11 of 24

slurry, a synthetic resin emulsion and optionally additives are mixed with the above aq. soln. to obtain the desired water paint.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—172559

⑪ Int. Cl.³
C 09 D 5/02
7/02

識別記号

庁内整理番号
6516—4 J
2102—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月29日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 水系塗料の製造方法

鎌倉市大船4丁目10—15

⑯ 発明者 永野一彦

いわき市小名浜字神成塚10番地

⑰ 特 願 昭58—47681

⑱ 出 願 昭58(1983)3月22日

⑲ 出 願 人 小名浜化学株式会社

⑳ 発 明 者 田中良三

いわき市泉町下川字田宿110番地

横浜市磯子区栗木町425番地

㉑ 発 明 者 鎌山浩平

㉒ 代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称 水系塗料の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 水に増粘剤及びその他必要な添加剤を溶解する工程、及び

(b) 合成樹脂エマルジョン、顔料級二酸化チタンスラリー及び必要により各種添加剤等を添加、混合する調合工程、

から成る水系塗料の製造方法。

(2) 前記顔料級二酸化チタンスラリーは、顔料級二酸化チタン製造工程の湿式仕上げ工程で得られた二酸化チタンを含む含水率40重量%以下のスラリー又は湿ケーキに分散剤を加えて流動状スラリーとなし、ついで湿式粉碎により分散せしめて得られたものである特許請求の範囲第(1)項記載の水系塗料の製造方法。

(3) 前記分散剤は、縮合磷酸塩と、ポリアクリル酸塩及び／又はポリオキシエチレンアルキルエーテルを組合せた分散剤である特許請求の範囲第(2)項記載の水系塗料の製造方法。

(4) 前記溶解工程及び調合工程を攪拌機で行う特許請求の範囲第(1)項記載の水系塗料の製造方法。

(5) (a) 水に増粘剤及びその他必要な添加剤を溶解する工程、

(b) ついで体質顔料を加えて粗混合する工程、及び

(c) 合成樹脂エマルジョン、顔料級二酸化チタンスラリー及び必要により各種添加剤等を添加、混合する調合工程、

から成る水系塗料の製造方法。

(6) 前記顔料級二酸化チタンスラリーは、顔料級二酸化チタン製造工程の湿式仕上げ工程で得られた二酸化チタンを含む含水率40重量%以下のスラリー又は湿ケーキに、分散剤を加えて流動状スラリーとなし、ついで湿式粉碎により分散せしめて得られたものである特許請求の範囲第(5)項記載の水系塗料の製造方法。

(7) 前記分散剤は、縮合磷酸塩と、ポリアクリル酸塩及び／又はポリオキシエチレンアルキルエーテルを組合せた分散剤である特許請求の範囲

項(c) 頂配製の水系塗料の製造方法。

(a) 前記溶解工程、粗練合工程及び調合工程を併行で行う特許請求の範囲第(四)項記載の水系塗料の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は水系塗料の製造方法に関する。

従来、合成樹脂エマルジョンをベースとする水系塗料は、一般に次のような工程を経て製造されていた。

まず、水に増粘剤及び必要により各種添加剤（例えば、可塑剤、安定剤、分散剤、消泡剤、カビ止剤、塗膜形成助剤等）を高速撹拌機等で溶解し、ついで乾燥状粉末二酸化チタン顔料、必要により体質顔料（非常に高い光沢を要求される場合には体質顔料を入れないことがある）を高速撹拌機等で混合し粗練合（前練り）せしめた後、サンドグラインドミル、コロイドミル等の湿式媒体分散機あるいは圧力式連続分散機（キャピテーションミル）等により分散させて顔料ペーストを得る。

ついで該顔料ペーストに合成樹脂エマルジョン及び必要により添加剤（可塑剤、消泡剤、安定剤等）を添加し、高速撹拌機等で混合し、調合する工程を経た後、調整、伊過され製品化しているのが現状である。

する工程、及び

(b) 合成樹脂エマルジョン、顔料級二酸化チタンスラリー及び必要により各種添加剤等を添加、混合する調合工程。

から成る水系塗料の製造方法、及び

(2)(a) 水に増粘剤及びその他必要な添加剤を溶解する工程、

(b) ついで体質顔料を加えて粗練合する工程、及び

(c) 合成樹脂エマルジョン、顔料級二酸化チタンスラリー及び必要により各種添加剤等を添加、混合する調合工程。

から成る水系塗料の製造方法に関する。

本発明の第一の要領においては、まず水に増粘剤及びその他必要な添加剤（例えば、可塑剤、分散剤、消泡剤、カビ止剤、防腐剤、塗膜形成助剤、凍結防止剤等）を溶解する。

ついで得られた水溶液に合成樹脂エマルジョン、顔料級二酸化チタン（JIS K 5116）のスラリー及びその他必要な添加剤（例えば分散剤、消

上記の如き従来法によれば、最も作業時間及び電力（エネルギー）を要するのが前記湿式媒体分散機等を用いて行う乾燥状粉末二酸化チタン顔料を分散させる工程であつた。該分散工程に、調合前の作業時間の約半分を要するのが普通である。最近では効率の良い分散機が開発されて来ているが、かかる分散機を用いても大巾な時間短縮は困難であつた。

近年、塗料製造方法における省エネルギー、省電力化及び塗料のコストダウンが強く要望されているにもかかわらず、大巾な省エネルギー等は仲々達成されていないのが現状である。

本発明者は、上記の如き現状に鑑みて鋭意研究の結果本発明に到つたものである。

本発明は、工程短縮に伴う作業時間の大幅な減少、設備の小型化と設備面積の減少、簡単な混合での製造を目的とした水系塗料の製造方法を提供するものである。

即ち、本発明は、

(1)(a) 水に増粘剤及びその他必要な添加剤を溶解

阻剤、カビ止剤、防錆剤、塗膜形成助剤、凍結防止剤等)を添加、混合し調合する。

前記のその他必要な添加剤は、溶解工程もしくは混合工程のいずれかの工程で添加してもよく、あるいは少数ずつ分けて両工程で添加してもよい。

又、調合工程においては、合成樹脂エマルジョン及び顔料級二酸化チタンスラリーを同時に混合してもよく、又これらを前後別々に添加、混合してもよい。

一方、本発明方法の第二の態様においては、前記溶解工程と調合工程との間に、粗練合工程により溶解工程で得られた溶液に体質顔料を添加して前練りを行なう。

従来方法によれば、溶解工程→乾燥状粉末二酸化チタン顔料及び必要により体質顔料を添加し粗練合する工程→チタン顔料分散工程→調合工程を行なっていたが、本発明の方法によればいずれの態様に於ても顔料分散工程を全く必要としないばかりか、二酸化チタン顔料の容積及び該顔料を分散せしめるための水や添加剤の使用量分だけ処理

マイカ、バライト、クレー、タルク等の如き、通常水系塗料組成物に使用される体質顔料が全て支那なく使用出来る。尚、これらは一種もしくは二種以上の混合物として使用することが可能である。

更に、本発明の方法は調合工程に顔料級二酸化チタンスラリーを使用するものである。此中、本件出願人が先に出願している特願昭56-195143号(二酸化チタンスラリーの製造法)により得られた顔料級二酸化チタンスラリーを使用すると、水系塗料の貯蔵安定性が一層向上するので有利である。

上記の特許出願の方法によれば、顔料級二酸化チタン製造工程の湿式仕上げ工程で得られた二酸化チタンを含む含水率40重量% (固形分濃度30重量%以上)以下のスラリー又は湿ケーキに、縮合硫酸塩と、ポリアクリル酸塩および/又はポリオキシエチレンアルキルエーテルを組合せた分散剤を加えて流動状スラリーとなし、ついで湿式粉砕により分散せしめることにより顔料級二酸化チタンスラリーが得られる。

量が少なくて済むため粗練合工程においてはタンク容量を小さくすることが出来るとともにパンチ処理回数や処理時間を非常に短かくすることが可能となつたのである。

上記の如く本発明方法によれば、粗練合工程と調合工程との間にチタン顔料を分散させるための分散工程を全く必要とせず、従つて工程を著しく短縮出来るとともに、分散工程に要する設備が全く必要なくなるためスペースの有効利用やコストダウンが計れるのである。

本発明の方法に使用される合成樹脂エマルジョンとしては、酢酸ビニルホモ重合体エマルジョン、酢酸ビニルとエチレン、プロピオン酸ビニル、アクリル酸エステル類、ビニルパーサチンク酸、メチアセトンアクリルアミド等との共重合体エマルジョン、ステレン-ブタジエン共重合体エマルジョン、アクリル共重合体エマルジョン等の如き、通常市販されている塗料用の合成樹脂エマルジョンが全て使用可能である。

又、前記体質顔料としては、炭酸カルシウム、

即ち、二酸化チタン粗顔料(硫酸法、塩素法により得る)→湿式粉砕→分級(場合によつては省略)→無機表面処理剤被覆(必要に応じて更に有機剤による被覆処理を含む)→戸過・洗浄・脱水→分散剤添加→湿式粉砕→顔料級二酸化チタンスラリーの工程により製造される。

又、前記工程において分散剤を添加する前の含水率の低いスラリー又は戸滓(湿ケーキ)を得るために、無機表面処理剤被覆(必要に応じて更に有機剤による被覆処理を含む)後、湿式粉砕工程を経て戸過・洗浄・脱水し、分散剤を添加し、ついで湿式粉砕して顔料級二酸化チタンスラリーを得る方法であつてもよい。

前記二酸化チタンを含むスラリーの固形分濃度を60%以上にする理由は、固形分濃度の低いスラリーでは必然的に水分含有量が多くなるため、チタン顔料含有量の多いツヤ有り塗料の場合、系中での水バランスがくずれるので使用出来なくなる等の欠点が生じるためである。

又、前記スラリー化段階で添加する分散剤とし

ては例えば縮合燐酸系またはポリアクリル酸とアルコール系の組合せが用いられるが、特に縮合燐酸塩と、ポリアクリル酸塩及び／又はポリオキシエチレンアルキルエーテルの組合せにより増粘傾向の少ない低粘度、高固形分の顔料級二酸化チタンスラリーが得られるため実用上非常に好ましい。

前記縮合燐酸塩としては、トリポリ燐酸ジメチル、トリポリ燐酸カリ、ヘキサメタ燐酸ジメチル、ピロ燐酸ソーダ等が挙げられ、これらの添加量は固形物に対して好ましくは0.3～0.5重量％、より好ましくは0.5～1重量％である。

又、前記ポリアクリル酸塩としてはポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸アンモニウム等が挙げられ、市販品としてはノブコSN-5040（サンノブコ社）、アクアリックDL-40（日本触媒）、ボイズ530（花王アトラス）、アロント-40（東亜合成）、デモールP（花王アトラス）等が挙げられる。また、ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしてはアルキル基がラウリル、セチル、

ステアリル、オレイル等が挙げられ、市販品としてはエマルゲン各種（花王アトラス）、ネオインゲン140A（第一工業製薬）等が挙げられる。ポリアクリル酸塩系及びポリオキシエチレンアルキルエーテル系何れも添加率は固形物に対して好ましくは固形物換算0.1～1.5重量％、より好ましくは0.2～1重量％である。

更に、前記無機表面被覆剤と分散剤との組合せは、含水チタニア-含水シリカ-含水アルミナ表面処理に対しては縮合燐酸塩系、ポリアクリル酸塩系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル三者の添加が好ましく、含水チタニア-含水アルミナ、または含水アルミナ単独表面処理には縮合燐酸塩系、ポリアクリル酸塩系の二者の添加が好ましく、また含水シリカ-含水アルミナ多量表面処理には縮合燐酸塩系、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの二者の添加が特に好ましい。

前記の如く本発明の方法によれば、微細化された顔料級二酸化チタンスラリーを使用することにより、顔料製造時で従来必須の製造手段であつた

蒸気吹付末二酸化チタン顔料を分散せしめるための分散工程が不用になるため、一般に分散工程に使用される浸式媒体分散機、圧力式連続分散機等（例えばサンドグラインドミル、スピードラインミル、キャピテーションミル）が不要となる。

従つて、本発明の方法においては粗練合工程及び調合工程の全てを高速攪拌機（例えばタービン型攪拌機：デイスパーザー：好ましくは周速

4000ft/分以上、より好ましくは5600ft/分以上である）により行うことが可能となるのである。

つまり顔料製造の全工程を単なる攪拌混合のみで行えるという利点がある。

尚、原色水系顔料を得る場合には、従来と同様に別に製造してある原色を混合することによつて得ることが出来る。

次に、ツヤ消し白色水系顔料10トンを製造する場合の本発明方法と従来方法における設備、作業工数及び作業時間を比較し、これを第1表に示す。

第1表 水系顔料製造する場合の工数の比較

工程	設備		作業工数及び時間	
	従来法	本発明法	従来法	本発明法
粗分散工程	高速攪拌機 3K2タタンク	高速攪拌機 2K2タタンク	1.5時間×2回	1.5時間×1回
分散工程	高速攪拌機 3K2タタンク	高速攪拌機 2K2タタンク	1時間×2回	1.5時間×1回
混合工程	サンミル 分散機120L	-	6時間	0
調合工程	高速攪拌機 8K2タタンク	高速攪拌機 8K2タタンク	2時間	3時間
			(合計15時間)	
			(合計6時間)	

図1表より明らかに、本発明の方法は溶解工程及び粗練分散工程においてチタン原料の添加が少ないため仕込み単位が減少し、従つてパンチ処理回数が減少する。(従来法においてもタンク容量を2倍にすれば処理回数は減少するが、一般にタンク容量を2倍にすると動力負荷と設備投資額は倍増になるため好ましくなく、現在最も経済的なタンクは2~4KL程度である。)

又、本発明の方法によれば、分散工程に於けるサンドミル分散機が不用となるため、製造設備全体がコンパクト化されスペースの有効利用が計れるとともに処理時間が著しく短縮される。従つて従来作業時間を約半分にすることが出来る。

前記の如く、本発明の方法によれば設備、人的コストが著しく低減出来るため、本発明の方法は歯料製造業界にとつては非常に有効な方法であると云える。

以下、実施例により本発明の詳細を説明する。

参考例1

ローラーミルで粉砕された硫酸法ルチル粗原料

リアクリル酸塩系分散剤)0.2kg、エマルゲンL-40(花王アトラス製ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤)0.2kgを投入し、混練して流動化させた後、ディスペンサーで完全にスラリー化し、次いでサンドミル粉砕(メディア、ガラスビーズ)をし、24時間弛く攪拌しながら熟成して固形分64重量%の顔料級二酸化チタンスラリー(A)を得た。

参考例2

ローラーミルで粉砕した硫酸法ルチル粗原料(一次粒子径0.23 μ)500kgを水でリバルブして400g/Lスラリー(分散剤としてノブコSN-5040をTiO₂に対して0.15%添加)となし、実施例1と同様操作でファインスラリーを得、濃度調整(220g/L)して1136L(TiO₂ 250kg)を無機表面処理工程へ送つた。スラリーを70℃に加熱してチタニル硫酸溶液(TiO₂として100g/L)25L投入後20分熟成し、次いで硫酸アルミ溶液(Al₂O₃として108g/L)51Lを投入して同じく20分熟

(一次粒子径0.25 μ)500kgを水でリバルブして400g/Lスラリー(分散剤としてノブコSN-5040をTiO₂に対して0.1%添加)となし、振動ミル粉砕(メディア、アルミナボール、滞留時間30分)をしてからスラリー濃度を200g/Lに下げて分級し、ファインスラリーのみを集めて濃度調整(220g/L)し、

1136L(TiO₂ 250kg)を無機表面処理工程へ送つた。スラリーを70℃に加熱してチタニル硫酸溶液(TiO₂として100g/L)25Lを投入後20分熟成し、次いで珪酸ソーダ溶液(SiO₂として60g/L)21Lを投入して同じく20分熟成して更にアルミン酸ソーダ溶液(Al₂O₃として100g/L)55Lを投入して同様20分の熟成の後、稀硫酸(200g/L)を用いて中和し、20分熟成後、高圧プレスフィルターで濾過・洗浄・脱水した。濾液の固形物濃度は64%であつた。この濾液156kg(TiO₂ 100kg)をニードーに移し、トリポリ硫酸ソーダ0.7kg及びボイズ530(花王アトラス製ボ

成後、苛性ソーダ溶液(200g/L)を用いて中和し、20分熟成の後、高圧プレスフィルターで濾過・洗浄・脱水した。濾液の固形物濃度は65%であつた。この濾液152kg(TiO₂ 100kg)をニードーに移し、以下分散剤にトリポリ硫酸ソーダ0.7kg、アロンT-40(東亜合成製ポリアクリル酸塩系分散剤：不揮発分40重量%)1kgを用いる以外は参考例1と同様操作により、固形分濃度65重量%の顔料級二酸化チタンスラリー(B)を得た。

参考例3

参考例2と同様ルチル粗原料を用いて同様操作でファインスラリーを得、濃度調整(220g/L)して1136L(TiO₂ 250kg)を無機表面処理工程へ送つた。スラリーを70℃に加熱して珪酸ソーダ溶液(SiO₂として60g/L)22.9Lを投入して20分熟成、次いで硫酸アルミ溶液(Al₂O₃として108g/L)46Lを投入して20分熟成後、稀硫酸(200g/L)を用いて中和し、20分熟成後、高圧プレスフィル

ターで研削・洗浄・脱水した。伊降の固形物濃度は62%であつた。この伊降161kg(TiO₂ 100kg)をニーダーに移し、以下分散剤にトリポリ縮合ソーダ0.5kg、エマルゲンL-40 0.5kgを用いる以外は参考例1と同様操作を行い、固形分濃度62重量%の顔料級二酸化チタンスラリー(C)を得た。

実施例1

水道水2.7kgに、増粘剤(ローマンアンドハース社、Primal RM-5:不揮発分30重量%)1.0kgとジメチルエタノールアミン0.1kgを加えて高速撹拌機(デイスパー)で溶解させた。得られた溶液に前記顔料級二酸化チタンスラリー(A)31.5kg、前記エマルゲンL-40 0.32kg、消泡剤(サンノブコ社製ノブコ8034)0.2kg、防腐剤(1.C.I.社製プロキセルXL2:不揮発分10重量%)0.2kg、凍結防止剤(イーストマンコダック社製テキサノール)2.0kg、エチレングリコール3.0kgを撹拌下で順次添加し、ついでアクリル共重合体エマルジョン(ヘキ

25.0kg、可塑剤4.0kg、凍結防止剤(イーストマンコダック社製テキサノール)3.0kg、防腐剤(前記プロキセルXL2)0.4kg、消泡剤(前記フォーマスターVL)0.2kg、酢酸ビニルエマルジョン(日本カーバイド工業製ニカゾールCL100C:不揮発分55重量%)17.0kgをデイスパーで調合して、水系塗料組成物を得た。

実施例3

まず、水道水21.0kgに、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース0.15kg、トリポリ縮合ソーダ0.14kg、分散剤(前記ボイズ530)0.13kg、分散剤(前記エマルゲンL-40)0.17kg、消泡剤(前記フォーマスターVL)0.2kgをデイスパーで撹拌しながら溶解させ、得られた溶液に体質顔料(重炭酸カルシウム)25.0kgを添加しデイスパーにて粗練合した。

ついで、前記顔料級二酸化チタンスラリー(C)25.0kg、可塑剤4.0kg、凍結防止剤(テキサノール)3.0kg、防腐剤(前記プロキセル

スト合成製モノニール803:不揮発分50重量%)60kgを加えてデイスパーで十分撹拌し、混合した。得られた水系塗料組成物は、従来の如くサンドミル等による分散工程を経ないで製造されたにもかかわらず、原料の沈殿もなく分散安定性は良好であり貯蔵安定性(50℃4週間貯蔵後粘度は8.7から9.2(20℃、KU)になり殆ど変化しなかつた)等も従来組成物に比して優るとも劣らないものであつた。

実施例2

まず、水道水21.0kgに、増粘剤としてヒドロキシエチルセルコース0.15kg、トリポリ縮合ソーダ0.14kg、分散剤(前記ボイズ530)0.13kg、分散剤(前記エマルゲンL-40)0.17kg、消泡剤(サンノブコ社製フォーマスターVL)0.2kgをデイスパーで撹拌しながら溶解させ、得られた溶液に体質顔料(重炭酸カルシウム)25.0kgを添加しデイスパーにて粗練合した。

ついで、前記顔料級二酸化チタンスラリー(B)

XL2)0.4kg、消泡剤(前記フォーマスターVL)0.2kg、酢酸ビニルエマルジョン(前記ニカゾールCL100C:不揮発分55重量%)17.0kgをデイスパーで調合して水系塗料組成物を得た。

前記実施例2及び3で得た水系塗料組成物はサンドミル等による分散工程を経ないで製造されたにもかかわらず貯蔵安定性(実施例1の水系塗料組成物と同様に50℃、4週間後も粘度は殆ど変化しなかつた)等は従来組成物に比して優るとも劣らないものであつた。

前記の通り、本発明の方法は従来方法に比してパッチ処理回数の減少、工程作業時間の著しい削減、スペースの有効利用と設備投資額の減少という優れた効果を得るため工業上極めて有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.